

obvious over Seo et al. (US 5,240,665) in view of Ishii et al. These rejections are respectfully traversed. Reconsideration and withdrawal thereof are requested.

In Applicants' invention, the cellulose acetate has at least one characteristic selected from those described in (i)-(iii) of instant claim 1. According to characteristic (i), at least one carboxyl group derived from cellulose (optionally including hemicellulose) as a raw material is a free carboxyl group.

According to characteristic (ii), the carboxyl group derived from a cellulose or hemicellulose as a raw material can be in the form of an acid having a specific pKa, or the metal salt of such an acid. By having a specific pKa, the acid will act as a stronger acid than the carboxyl group of the cellulose acetate. Further support for this argument is attached hereto in the "Cellulose Handbook" pages 258-259. This reference describes that the amount of a carboxyl group in cellulose is determined by an ion-exchange reaction of the cellulose with calcium acetate to generate acetic acid from the calcium acetate (as well as generating a calcium salt of the carboxyl group in the cellulose), and titrating the residual calcium ion using EDTA and a buffer solution. This demonstrates that a stronger acid than acetic acid is required in order to retain a carboxyl group of cellulose acetate, which is derived from a raw material cellulose, as a free carboxyl group. If the acidity of the acid is too strong, the cellulose acetate may deteriorate.

According to characteristic (iii), the cellulose acetate can contain an alkali metal or an alkaline earth metal, wherein the total content of the alkali metal and the alkaline earth metal in 1 gram of the cellulose acetate is 5.5×10^{-6} equivalent or less in terms of the ion equivalent. Both Ishii and Seo fail to teach the characteristics (i)-(iii) of the present invention.

Ishii describes a process for making modified cellulose acetate which comprises forming or molding a mixed cellulose ester. The ester is made by esterifying (a) cellulose with (b) acetic acid and (c) polybasic carboxylic acid. The molded product is then treated with a liquid treating agent which consists of an aqueous solution of a water-soluble, polyvalent metal salt. According to Ishii, the mixed ester of cellulose is treated with a divalent or higher metal salt in order to increase the solvent resistance. See Ishii, column 2, lines 37-41.

Seo describes a process for producing cellulose acetate fibers wherein cellulose acetate, acetone, a metal oxide precursor, acid and water are mixed to form a solution which is then filtered and spun. According to Seo, the cellulose acetate fiber is produced from a cellulose acetate/acetone dope solution by a dry spinning technique. See column 1, lines 31-34.

Both Ishii and Seo fail to disclose or suggest that the cellulose acetate can have a free carboxyl group which is obtained from the reaction of a cellulose, which may contain a hemicellulose, with acetic anhydride, which is substantially free

from a polybasic carboxylic acid, in the presence of a sulfuric acid catalyst.

Additionally, Ishii teaches that in order to increase solvent resistance, the carboxyl groups derived from the polybasic carboxylic acid residue should be used for crosslinking with a polyvalent metal in order to form a molded object. The resulting molded object has improved solvent resistance and is insoluble in an organic solvent. Therefore, Ishii fails disclose or suggest a cellulose acetate which is soluble in an organic solvent as well as having a free carboxyl group. Seo also fails to teach this feature of the present invention. Accordingly, the combination of Ishii and Seo do not make Applicants' invention *prima facie* obvious.

Further, since the cellulose acetate according to the present invention has a free carboxyl group and is soluble in an organic solvent, a dope containing this cellulose acetate exhibits improved spinnability properties. A film obtained by casting the dope also exhibits significantly improved releaseability properties. Neither Ishii nor Seo appreciate these benefits. In fact, Seo describes that the addition of the metal acid precursor to a cellulose ester solution increases the production speed since the viscosity of the solution is reduced.

Thus, Seo fails to teach that a free carboxyl group improves the releaseability of a film as Applicants' have discovered.

Inasmuch as Ishii and Seo do not make the presently claimed

Serial No.: 09/145,987

invention *prima facie* obvious, and the defects are not cured by their combination, the rejection of claims 1-13 and 15-22 under 35 U.S.C. § 103(a) over these cited references should be withdrawn.

If the Examiner has any questions concerning this application, he is requested to contact the undersigned at (703) 205-8000 in the Washington, D.C. area.

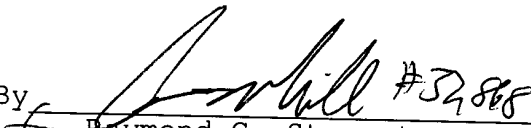
If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. § 1.16 or under 37 C.F.R. § 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP



By

 #32,868
Raymond C. Stewart
Reg. No. 21,066

P. O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

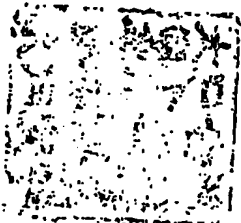
RCS/LOL

Attachment: "Cellulose Handbook" (pages 258-259, edited by H. Sohue and N. Migita, published by Askura-Shoten; Japan (1963)).

化学・工業

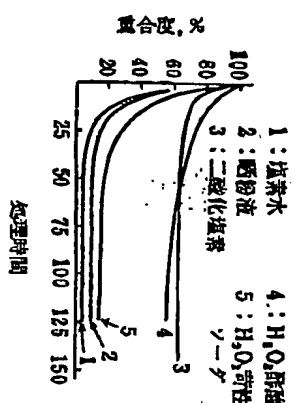
セロースハートブック

寛 江 祖
彦 父 寛
集 伸 彦
編 田 集
右



回

朝倉書店



下を測定し 8.19 図に示すとき結果を得た(原料セルロース重合度=100とし),
 5. セルロースの酸化度の測定法
 セルロースの酸化度は炭素収量, カルボニル基およびカルボキシル基を定量化してきめる。
 1. 炭素収量法 Birtwell 法は酸化セルロース 0.1g を重クロム酸カリウム溶液 25cc, 濃硫酸 10cc, 水 5cc の混合液に入れ逆流装置の瓶で 1 時間煮沸し水で希釈し 100cc とし, その 25cc を 0.1N の硫磺炭フロンモニウムで滴定する。指示薬にはフェリソフ化カリウムをメジウム外指示薬として用いる。純粋の $C_6H_{10}O_5$ を CO_2 とに酸化するには $6O_2$ すなわち $4K_2C_2O_8$ を要するからこの計算量との差から炭素収量を計算する。
 2. カルボニル基測定 銅価によってカルボニル基の比較量を示すことができるが定量法としては不完全である。塩酸とドロキシソルミアミン溶液は銅価より定量的である。pH5 の塩酸とドロキシソルミアミン溶液はカルボニル基とつぎのごとく結合し HCl を遊離するから炭素を定量化しカルボニルを計算する。

$$>C=O + H_2NOH \cdot HCl \longrightarrow >C: NOH + H_2O + HCl$$

この方法では $-CHO$ と $C=O$ の合計であるがアルデヒドとケトンの分別定量としては Bergmann¹¹⁾ や Nevell¹²⁾ の提案がある。Bergmann らはヨウ素の炭酸ナトリウム溶液がケトンの CO では還元されないがアルドースの CHO に Y

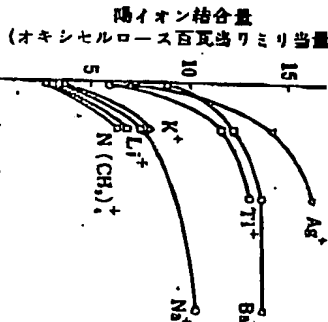


とすることを利用し, 0.05N, 1液 pH=9.2, 25°C, 6 時間処理で還元されるヨウ素を測定した。CHO 1M には NI_2I を要する。Nevell は亜塩素酸 $HClO_2$ がケトンを酸化せずアルデヒドを酸化し $COOH$ とすることを利用し約 7.5g オキシセルロースを 0.5M $NaClO_2$ と 0.5M H_3PO_4 との酸性亜塩素酸ナトリウム液 575cc で 25°C で, 6 時間処理し増加 $COOH$ から CHO を計算した。オキシセルロースの一部も溶解し, $COOH$ がかえって減少する場合は別試料で重量法の補正が必要である。

3. カルボキシル基定量 メチレンブルーで大体の定量はできるしカルボキシル基はアルカリで直接滴定もできる。Nevell はオキシセルロース 0.25g を塩化ナトリウム 25g / 液 40cc を含む 0.1N 水酸化ナトリウムで 20°C 0.5~18 時間処理し過剰の水酸化ナトリウムをフロモクロソールブルー指示薬で 0.2N 塩酸で逆滴定した。Davidson Nevell¹³⁾ は酢酸カルシウム法を提案した。すなわち $COOH$ を酢酸カルシウムによりカルシウム塩として遊離する酢酸をメチレンブルーとチモールブルー混合液を指示薬として滴定する方法である。著者¹⁴⁾ らはこれを改良し塩化カルシウム 0.5~1g を秤量し, 50cc の稀塩酸につけ $COOH$ を COO^- としたのを硝子濾過でこし, 稀塩酸で洗った後, 酢酸カルシウムで 0.34 millimolar の石灰過剰溶液で処理し過剰し濾液を蒸気 EDTA (エチ

レンジアミンテトラアセチル(アゾ)と pH 緩衝液で Eriochrom Black T を指示薬として滴定する炭酸 $COOH$ 基の定量法を提案している。

オキシセルロースの性質は主に重合度の低下とカルボニルおよびカルボキシル基の増加によるものである。セルロースの OH 基が酸化して CHO , CO , $COOH$ 基を生じ, 一般にこれらの基が共存し OH 基が減少している。OH 基が一掃失われているから正常セルロースのトリエステルは作り得ない。CHO は還元性を与え, CHO の多いオキシセルロースは還元性オキシセルロースでアルカリ不安定である。また $COOH$ 基の多いオキシセルロースは酸型オキシセルロースでイオン交換性を示す。次亜塩素酸酸化のオキシセルロースが遊離溶液から金属イオンを結合する量は pH および塩濃度に関係する。Davidson によると pH=3.5 の遊離溶液から次亜塩素酸酸化オキシセルロースの炭素結合量は 8.20



図のごとし。すなわち 0.01N 塩濃度における酢酸炭酸は $N(CH_3)_4^+$ $< Li^+ < Na^+ < K^+ < TI^+ < Ag^+ < Ba^{++}, Ca^{++}$ である。酸型オキシセルロースは不安定でセルロースの $COOH$ 基によりグリコシド結合が加水分解を起し解面を増加し, 流動度を高め, カルボキシル基含量を低下する。

Davidson Staudinger は過ヨウ素酸酸化および亜塩素酸酸化セルロースを水, 塩化ナトリウム液, 水酸化ナトリウム液で 90°C で 24 時間処理したときの処理前後におけるカルボキシル基含量 (メチレンブルー法による) 流動度, 解面を測定しつつその結果を得た。

8.11 表 オキシセルロースの炭, NaCl, NaOH 処理効果, 処理温度 90°C, 処理時間 24 hr

処 理 液	カルボキシル基含量		流 動 度		解 面	
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
炭						
0.2M NaCl pH 6.6	6.85	4.06	12.5	24.1	0.15	0.36
0.1N NaOH	6.85	6.09	12.5	18.3	0.15	—
炭						
0.2M NaCl pH 6.6	11.7	7.7	12.5	20.6	0.15	—
0.1N NaOH	13.7	11.9	17.7	42.5	0.39	1.45
	13.7	12.4	17.7	27.1	—	—
				27.0	—	—

カルボキシル基の減少はグルコシド結合の加水分解がカルボキシル基に近接した部分で起こり, 水に可溶程度の断片としてカルボキシル基の大きいものと考えられ, 実際次亜塩素酸オキシセルロースは 90°C 水浸漬で pH=3.5 にもなる。

—の非融合型	63	リソト	22, 83
—の不純質性	54	リソニン工業の歴史	5
—の分解反応	60		
—の分子量	54		
—のイオン化	56		
—のZ基	59, 97	溶解法による熱伝導度の試験	607
—のX基	59, 97, 104	示性法	95
—のX線図	55	水抽出物の定置	574
—誘導体	56	レオグラム	523
リノスルホン酸	58	レオロジ	527
—塩	96	レジノール	75
リノイター	235	レジノソール	75
リノラ	110, 111	レジソ	75
硫化ナトリウム	112	Resilience	603
硫化反応	406, 590	Röder 法による摩擦係数測定	605
硫酸エスナル	199	レ・ボンネ	419, 423, 428, 430
硫酸塩バルナ	323	レ・ボンネデ・ゾル	429, 430
硫酸塩法	103, 170	—初歩	424
—工業化	89, 103	レ・ボンネの試験	145
—蒸餾	5	レ・ボンネバルナ	120
—蒸餾液	105, 106	細条機 (3オーバー4)	151
—の粘性度	104	連続浸漬法	409
—の粘性アルカリ	105	連続浸漬機	408
—の活性度	105	連続初歩機	420, 421
—の全アルカリ	105		
—の全アルカリ	105		
—の薬品回収	107		
—の有効アルカリ	105, 106		
—の硬化度	106, 106		
硫酸紙	186		
硫酸セルロース	279		
硫酸によるセルロースの酢酸化	295		
硫酸リジニ	51		
粒子	136		
流出粒度計	471		
流動度	514		
流動度分級	543		
リノ酸セルロース	279, 323		
リノ酸系硫酸	480		
リノラ	22, 84, 120		

リ

溶解法による熱伝導度の試験	607
示性法	95
水抽出物の定置	574
レオグラム	523
レオロジ	527
レジノール	75
レジノソール	75
レジソ	75
Resilience	603
Röder 法による摩擦係数測定	605
レ・ボンネ	419, 423, 428, 430
レ・ボンネデ・ゾル	429, 430
—初歩	424
レ・ボンネの試験	145
レ・ボンネバルナ	120
細条機 (3オーバー4)	151
連続浸漬法	409
連続浸漬機	408
連続初歩機	420, 421

ロ

線	74
老成	251
連続浸漬	415
連続浸漬機	354
連続度	592
ロジソサイス	177
ローラーカード	150
ローラープレス	409
Raoul の法則	506

ワ

ワ	83
—の歴史	5
—のワソナ	213
ワバルナ	114

化学・工業

セルロースハンドブック

定価 1800 円

昭和32年1月10日 初版発行



編 著 者 堀 父 江 寛 彦
 発 行 者 堀 右 田 伸 造
 印 刷 者 堀 朝 倉 敏 造
 林 清 市
 東京都中央区本町3の2

発 行 所

株式会社 堀 倉 書店
 東京都港区東五軒町55
 電話東京三〇局 (30) 0146 (代)
 社 務 口 部 東京 8873 番